

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59—210938

⑫ Int. Cl.³
C 08 G 63/52

識別記号

庁内整理番号
6537—4J

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月29日

発明の数 1
審査請求 有

(全 7 頁)

⑭ ポリカーボネートの合成法

⑮ 特 願 昭59—56389

⑯ 出 願 昭59(1984)3月26日

優先権主張 ⑰ 1983年3月25日 ⑱ 米国(US)
⑲ 479049

⑳ 発 明 者 ドナルド・アレン・ボロン
アメリカ合衆国ニューヨーク州
スコティア・セダール・レーン
12番

㉑ 発 明 者 ジョン・エドワード・ホールグ

レン

アメリカ合衆国ニューヨーク州
スコティア・ワゴン・フィール
・レーン12番

㉒ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ

アメリカ合衆国12305 ニュー
ヨーク州スケネクタディ・リバー
ロード1番

㉓ 代 理 人 弁理士 生沼徳二

明 細 書

1. 発明の名称

ポリカーボネートの合成法

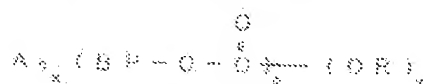
2. 特許請求の範囲

(1) (a) ビスフェノールフェステル、式 R O
H (式中、R はアルキル基である) のアルカノール、一般化炭素及び酸素原子の反応により式



(式中、A_{x-1} はアシルオキシ基、BP はビスフェノールからヒドロキシ基を除去して得られる残基、R はアルキル基、x は 1~4、y と x の和は 2 である) を有するオリゴマーを生成させる工程と、

(b) 前記オリゴマーを加熱して式



(式中、A_{x-1}、BP、R、x、及び y は前項と同義であり、x は 10 より大きい) のポリカーボネート樹脂を生成させる工程と、からなるポリカーボネート樹脂の製造方法、

(2) A_{x-1} がアセトキシ及びプロピオキシから選択され、BP がビスフェノール-A、ナトラメチルビスフェノール-A、ビスフェノール及びナトラプロモビスフェノール-A から選択されるビスフェノールのヒドロキシ基を除去して得られる残基であり、R がメチル、エチル及びプロピルから選択されることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の方法、

(3) A_{x-1} がアセトキシであり、BP がビスフェノール-A からヒドロキシ基を除去して得られる残基であり、R がブチルであることを特徴とする特許請求の範囲第 2 項に記載の方法、

(4) x が 0、2~1 の値を有し、y が 1、0~1、8 の値を有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の方法、

(5) 工程 (a) が、

A、前記アルカノール、一般化炭素及び酸素を反応させて炭酸ジアルキルと水を生成させ、この水を除去する工程と、

B、酸媒の存在下で前記炭酸ジアルキルを前記

ビスフェノールジエステルと反応させて前記オリゴマーとアルキルエステルを生成させる工程と、

C. 前記アルキルエステルを加熱して、前記アルカノールを蒸留し且つケテンを生成させる工程と、

D. 前記ケテンをビスフェノールと反応させて前記ビスフェノールジエステルを生成させる工程と、からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(6) ビスフェノールが、ビスフェノール-A、テトラメチルビスフェノール-A、ビスフェノール及びテトラブロモビスフェノール-Aから選択されることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の方法。

(7) ビスフェノールがビスフェノール-Aであることを特徴とする特許請求の範囲第6項に記載の方法。

(8) アルカノールがメタノール、エタノール及びプロパノールから選択されることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

ポリカーボネートの種々の製造ルートが既に知られており、そのうちのあるものは産業上使用されており、あるものは単に文献に記載されているだけである。

ポリカーボネートの特に望ましい製造方法はエステル交換反応を含むものである。先行技術文献にはこのタイプの種々の反応が記載されているが実際に工業に受け入れられるものはなかった。望ましいのは、最小の数の初期反応を使用する際に一体化(統合)されたポリカーボネート製造工程であり且つこの工程で生ずる種々の副産物を循環使用し得ることである。

本発明、特にエステル交換反応に使用される主要な成分の1つは炭酸ジアルキルである。このような炭酸ジアルキルの特に望ましい製造の1つは、本発明と同様に請求されている1961年11月9日出願の米国特許出願第379,509号(現行は米国特許第4,360,477号)に記載され且つ特許請求されている。この出願の開示内容は本明細書に包含されるものとする。

(9) アルカノールがメタノールであることを特徴とする特許請求の範囲第8項に記載の方法。

(10) ビスフェノールジエステルがジ炭酸エステル及びジプロピオン酸エステルから選択されることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(11) ビスフェノールジエステルがビスフェノール-Aジ炭酸エステルであることを特徴とする特許請求の範囲第10項に記載の方法。

(12) ビスフェノールジエステルがビスフェノール-Aジ炭酸エステルであり且つ炭酸ジアルキルが炭酸ジメチルであり、工程Bがチタネート触媒の存在下180〜300°Cでの反応で実施されることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の方法。

(13) 工程Bが、TiCl₄として調製したチタネート触媒0.001〜0.05重量部を使用して180〜300°Cで実施されることを特徴とする特許請求の範囲第12項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ビスフェノールジエステル、一般化炭素及び酸素から高分子量のポリカーボネートを製造する方法に関する。多数の工程を含む本発明方法に使用する基本的な中間体は炭酸ジアルキルとビスフェノールジエステルであり、これらの成分はエステル交換反応に使用されるものである。

本発明の望ましい実施態様は以下の工程を含む。

1. アルカノール、炭酸及び一般化炭素からの炭酸ジアルキル特に炭酸ジメチルの合成。

2. 工程1で製造された炭酸ジアルキルとビスフェノールジエステル特にビスフェノール-Aジ炭酸エステルとのエステル交換反応。これによりポリカーボネートオリゴマーとアルキルエステルが生成する。更にこのオリゴマーを加熱して高分子量ポリカーボネートを生成させる。

3. 工程2で生成したアルキルエステル特に炭酸メチルの熱分解。これによりケテンが生成し同時にアルカノールが再生する。

4. ビスフェノールと工程3で生成したケテンの反応。これによりビスフェノールジエステルが

再行する。工程3で生成したアルコール特にメタノールは工程1へ循環させる。

本発明方法によって製造されるポリカーボネートは、アシルオキシ基及びカルボアルコキシ基、特にアセトキシ基及びカルボメトキシ基の両方で連鎖停止されている。

工程2で生成する初級ポリカーボネートは一般に1~4個の繰り返し単位を有する比較的低分子量のオリゴマーである。次いでこのオリゴマーを触媒の存在下で加熱すると、より高分子量のポリマーが生成する。加熱されるオリゴマーがアシルオキシ基及びカルボアルコキシ基で連鎖停止されているため、ヒドロキシ基で連鎖停止したポリカーボネートの加熱の際しばしば起こる開環（例えば酸化のような開環）は生じない。

好ましい具体例の記述

本発明により、ビスフェノール例えばビスフェノール-A、一般化炭素及び酸素からポリカーボネート鎖を製造する一酸化された方法が発見された。ビスフェノールの1例としてビスフェノール

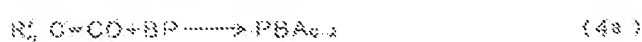
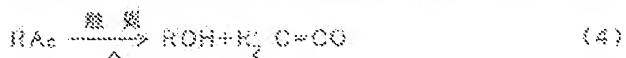
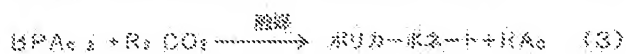
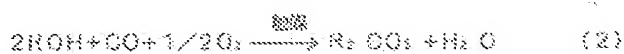
ビスフェノール-Aから選択され、A₁はアセトキシ、プロピオキシ等から選択されるのが好ましい。反応の速度及び最終製品の利用性の観点から、Rがメチル、BPがビスフェノール-A、A₂がアセトキシ且つR₁がHであるのが最も好ましい。

アルコール、一般化炭素及び酸素からの炭酸ジアルキル特に炭酸ジメチルの製造については多数の刊行物に記載されており、例えば炭酸ジアルキル特に炭酸ジメチルの好ましい製造方法は前記米国特許第4,360,477号に開示されている。炭酸ジアルキルの他の製造方法は、例えば米国特許第3,114,762号-マードナー(Madner)等；第3,227,740号-フェントン(Fenton)；第3,846,468号-ペロッチ(Pelotti)等；第3,952,045号-ゲンツラー(Genzler)等；第4,131,521号-キブリス(Kibris)等に開示されている。

本発明によって製造されるポリカーボネートは

ル-Aを用いて記載するが、ビスフェノール-Aが好ましいとはいっても本発明がこれに限定されるわけではなく芳香族に2個のヒドロキシ基を有するいかなるビスフェノールも使用できると理解すべきである。

上述の如く、本発明方法は一体化された方法である。一般にこの一体化工程に含まれる反応は次のものである。



ここで、Rは1級アルキル基、BPはビスフェノール基、A_nはアシルオキシ基、R'₂C=COはRA_nの熱分解産物の炭部である。好ましいRはメチル、エチル、プロピルから選択され、好ましいBPは、テトラメチルビスフェノール-A、ビスフェノール、テトラプロセビスフェノール-A及び

所望の最終製品として出来るだけ無色であるのが好ましいので、炭酸ジアルキルは本発明の全反応のうち式(3)の反応に使用する前に精製するのが好ましい。例えば、炭酸ジメチルは、不純物として炭化水素、水、メタノール、アミン、電解質他の有機物を含有し得る。好ましい得ると判明した1つの精製法は、炭酸ジメチルを等容量の水で抽出し水いで仕留して蒸留して水-炭酸ジメチル共沸混合物を除去する方法である。

ポリカーボネート製造の第2段階では、ビスフェノールジエステルと式(2)に従って生成した炭酸ジアルキルとの間のエステル交換反応が行なわれる。ビスフェノールジエステルと炭酸ジアルキルとの間のこの反応は、触媒反応であり、一般に2段階で行なわれる。第1段階は通常加圧下で180~300℃の温度で、有利にはチタネートの存在下で行なわれる。この反応は180~220℃で行なうと好ましく、300℃より高温で反応させても何ら経済的利点はないと思われる。実際に、あまりに高い温度で反応させる

と反応物及び生成物のいずれか又は双方が分解する組合もある。一般に、180℃程度の温度では反応が完結するのに約0.1〜2時間を経ずる。反応物質は化学当量比の±10%で使用される。

圧力は反応部に与えられ、反応混合物を180℃以上の温度に加熱し得る圧力で充分である。一般には、圧力範囲は100〜350 mmHg又はこれ以上、好ましくは約180〜200 mmHgである。この程度の圧力で、アシル化アルキル特に酢酸メチルは蒸留によって反応混合物から除去され得る。この反応で生成する生成物はポリカーボネートの低分子量オリゴマーであり液状を有する。

$$A_{x'} \left(B P - O - \overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}} \text{---} (OR)_y \right)_x \quad (5)$$

ここで、 $A_{x'}$ 、BP及びRは既に定義されたものであり、 x は1〜4で x' と y の和は2である。 A がアセトキシ、RがメチルでBPがビスフェノール-Aの誘導体である場合、平均して x が1.4、 x' が0、BPが1.2であることが判明した。好ましくは、 x は0.2〜1の値であり、は

一般にアシルオキシ及びカルボアルコキシであり、ヒドロキシではない。このことは、物質の熱分解を避けるという点で且つそのような熱分解副生成物を生ずることなく高分子量物質を製造し得るという点で特に顕著な利点である。

所望ならば、式(3)の反応の第2段階でフェニルエステル(例えば酢酸フェニル)の如きフェノール基を添加することも可能である。これらは、式(5)に示した末端基と反応してポリマーの連鎖を停止する末端フェニル基を形成し、そのため制御された所望の分子量のポリマーが得られる。

本発明の一体化された工程の最後の工程では、工程1で使用されるアルカニールを再使しケテンを生成するために、アルキルエステル好ましくは酢酸メチルを加熱する。生成する特定のケテンは別途加熱される特定のアルキルエステルに依存する。好ましい酢酸メチルを加熱するとケテンが生ずる。このケテンはMPQなどの触媒の存在下で適当なビスフェノールと反応して、式(3)に記載した反応工程に使用するビスフェノールジエ

1、0〜1、6の値である。好ましい固体触媒においては、式(5)の物質が生成する際アルキルエステル例えば酢酸メチルが蒸留される。

上述したように、式(5)の物質の生成に際しポリカーボネートの副産物を伴わず反応が更に進行し得、加圧することなく加熱することができる。末端基の結合によって生じ残留するアルキルエステルは蒸留される。所望であれば、減圧下で反応を行なってアルキルエステルの除去を助成してもよい。一般に低分子量ポリカーボネート樹脂を形成するための反応の完結には、低真空、約280℃で約5分間を経ずる。得られるより高分子量のポリカーボネート樹脂は式(5)を有する。

$$A_{x'} \left(B P - O - \overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}} \text{---} (OR)_y \right)_x \quad (6)$$

ここで、 $A_{x'}$ 、BP、R、 x 及び y は既に定義したとおりであり、 x は10より大きく、1000程度又はそれ以上でもよい。

既に述べしかる式(5)にも示されているように、本発明で製造される生成物中の連鎖停止基は

エステルを生ずる。従って好ましい実施態様では、ケテンはビスフェノール-Aと反応してビスフェノール-Aジ酢酸エステルを生ずる。ケテンと一価フェノールとの反応は先行技術文献に記載されているが、ケテンとビスフェノール例えばビスフェノール-Aとの反応についてはいずれの文献にも(知見した限りにおいて)開示されていない。

即ち、原料としてビスフェノールジエステル、一価エステル及び酸基を用いるポリカーボネートの完全に一体化された製法が本発明によって提供されたのである。

これまでに記載しなかったが、酢酸ジアルキルの所望と同じ理由で、ビスフェノールジエステル成分を精製することは重要である。

本発明の如き一体化された方法はどの先行技術文献にも示唆されていない。先行文献には酢酸ジアルキルとアシル化フェニルの反応が記載されているに過ぎない。例えば、西原特許第1,067,215号には類似のタイプの反応が記載されているが、本発明の方法は該特許の条件下では実施で

きない。即ち、副反応の故に最終物の反応は高分子量のポリマーに關しては制限があるのである。例様に、米国特許第1,499,530(米国特許第4,187,726号)には大規模の炭酸ジアルキルを用いる反応が記載されている。

ビスフェノールフェステルと炭酸ジアルキルの反応は一般に酸媒の存在下で行なわれる。多くの種類の酸媒が使用し得る。例えば Ti^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Zn^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Al^{3+} 、 P^{5+} 、 Zr^{4+} やエステル交換反応に有用な有機酸の金属鹽が使用し得る。使用し得るチタニウム及びジルコニウム塩の例は、スチーク(Stick)の米国特許第4,297,439号に記載されている。反応に用いられるチタネート酸媒の好ましい類は、二価のチタニウムとして計算したチタネート酸媒(又は他の酸媒の量)が、ビスフェノール100重量部に対して約0.001~0.05重量部である。

使用し得る有機チタネートの中には、キレートチタネート、例えばアセチルアセトナトチタネート、ラクテートチタネート、トリエタノールアミ

ンチタネート、ポリヒドロキシステアレートチタネート、グリコレートチタネート(例えばテトラオクチレンジリコールチタネート(約7.8%含有)、イーアイデュポントウナムール社(E. I. du Pont de Nemours and Company)から商標名タイザー(Tyzer)のCとして市販、又はブーローブチルヘキシレンジリコールチタネート)、及び非キレート化チタネート、例えばチタン酸テトライソプロピル、チタン酸テトラノチル、チタン酸テトラブチル混合物、チタン酸テトラノス(2-エチルヘキシル)等がある。

有機チタネートの代わりに、有機ジルコネート硬化剤も酸媒として使用でき、これらの中には、例えば、ジルコニウムアセチルアセトネート、ジルコニウム-6パーブトキンド、ジルコニウムヘキサフルオロアセチルアセトネート、ジルコニウムナフチネート、ジルコニウムプロボキンド、ジルコニウムイソプロボキンド等が含まれる。オリゴマーをより高分子量のポリカーボネートにするための熱処理用の他の多くの酸媒が、上記の多く

の例(例えば、スズ塩、鉛塩、鉛酸、好ましくは有機酸等)を含め本発明の範囲を逸脱しない限り使用し得る。

実施例 1

精留手段を具備したステフレス鋼製耐圧反応容器内で、炭酸ジメチル41部をビスフェノール-Aジ酢酸エステル70部及びチタン酸テトラフェニル0.15部と混合した。混合物を真空で200psigに加圧し30分間220°Cに加熱した。蒸留管出口の温度が140~150°Cに上昇し物質が蒸留滴下した。冷却して受器をガスクロマトグラフにかけて分析したところ、酢酸メチル20部と炭酸ジメチル8.4部の混合物を70%と30%の割合で含有していた。留器ボット内残液は式(5)に示した構造を有する粘り強い液体であった。假しこの場合、式(5)中の \bar{n} の平均は2.3であり、カルボメトキシノアセトキシ末端基の比は1.2であり、Aはアセチル、Bはビスフェノール-Aであり、Pはメチルであった。ヒドロキシル末端基は検出されなかった。

実施例 2

実施例1に従って生成したオリゴマーを大気圧の丸底反応容器に入れ、減圧しながら約30分280°Cに加熱した。得られたポリマーはゲル浸透クロマトグラフィーで約25,000の分子量を有していた。

実施例 3

炭酸ジメチル50部、ビスフェノール-Aジ酢酸エステル88部及びチタン酸テトラフェニル0.15部を240°C、200psigで1時間反応させた。留器ボット残液をゲル浸透クロマトグラフィーで分析したところ、式(5)の低分子量オリゴマーの存在が確認された。この場合式(5)中のAはアセチルであり、 \bar{n} は0.8、Bはビスフェノール-Aの残基、 \bar{m} は1.4、Pはメチルであり、 \bar{r} は1.2であった。これらの数値はボット残液中に存在するオリゴマーの「平均」を示している。この反応は非常に純粋であり、アセチル酢酸エステルを生成したり、ケテンを発生してフェノール末端基を生成したり、又は炭酸ブチ

ルのメチル基を脱炭してメチルエーテルを生成したりする副反応は起こらなかった。

実施例 4

実施例3の装置を300ccに調整してカルボメトキシ基とアセトキシ基を互にコップルさせた。同時に減圧にして共に生成する酢酸メチルを除去しやすくした。初期の反応のために加熱工程に先立ち所定量を脱く必要があった。ボット装置中に残存する酢酸ジメチル及び酢酸メチルを除去するため、混合物を密閉装置中で30分間250度に加熱し、次いで5分間排気した。冷却して混合物を固化した。揮発物を除去された混合物は、約0.8MPaの圧力で300度で凝縮されたウッドメタル希に浸漬した反応容器中で貯蔵した。酢酸メチルが除去されるに伴って混合物は粘稠になった。30分後樹脂を室温に冷却してゲル浸透クロマトグラフィーにかけると平均分子量は30,000を越えていた。¹³C核磁気共鳴分析ではカルボメトキシ基末端もアセトキシ基末端も検出されなかった。

ズを充填したステンレス鋼製カラムを充填したステンレス鋼製耐圧容器内に、ビスフェノール-Aジ酢酸エステル8.6部、酢酸ジメチル5.0部及びチタン酸テトラフェニル0.018部を入れ、200atmの圧力で減圧し1時間220~230度に加熱した。蒸留カラム頂部の温度は150~155度で上昇し蒸留物3.0部が得られた。この蒸留物をガスクロマトグラフで分析したところ、酢酸メチル2.4.9部(理論量の0.1%)と酢酸ジメチル5.1部(理論量の1.0%)が存在していた。ボット装置はやや粘稠で、¹³C核磁気共鳴分析によると、酢酸メチル13.3モル%、酢酸アリール末端基25.4モル%、酢酸アリールメチル末端基31.3モル%及び内部結合した酢酸ジアリール18.0モル%であった。ゲル浸透クロマトグラフィーによると平均重合度は約1.3であり、ビスフェノール-A由来が4個より多いオリゴマーは存在しなかった。

本発明に従って、ビスフェノールAジエステル、一置換炭素及び酸素からポリカーボネート樹脂を

実施例 5~8

実施例4と同様にして表1に示す平均分子量を有する高分子量ポリカーボネートを製造した。比較のために市販のレキサン(Lexan®)ポリカーボネート樹脂を示す。実施例5~8のポリカーボネート樹脂はLexan®と同じ目的に使用することができる。

表 1

ポリカーボネート樹脂の分子量

実施例	平均分子量
5	30,000
6	32,000
7	60,500
8	45,200
Lexan®	61,000

実施例 9

標準法、加熱手段、及び受器を有しガラスビー

容器するための一体化された方法を記載した。様々な反応工程が含まれるが、上記した以外の物質は実質的に再循環される。生成する副反応生成物は約1~4個の繰り返しビスフェノール単位を有するプレポリマー部とオリゴマーである。このオリゴマーは、適当な融解例えばチタン酸テトラフェニルの存在下で減圧下に単に加熱するという工程によって、高分子量ポリカーボネート樹脂になり、この樹脂は現在市販されているポリカーボネート樹脂と同様に使用することができる。

実施例1の酢酸ジメチルの代わりに酢酸ジエチル、酢酸ジプロピル等を用いても、実施例1に記載した結果と実質的に同じ結果が得られる。同様に、実施例1でビスフェノール-Aをテトラメチルビスフェノール-A、ビスフェノール又はテトラプロモビスフェノール-Aに変えても実質的に同じ結果となる。更に、ビスフェノール-Aジ酢酸ジエチルを、例えばビスフェノール-Aジプロピオン酸エステルにしても結果は実質的に同じになる。

上記実施例で使用したビスフェノール-Aジ酢酸エステルは、ビスフェノール-Aと式(4)の炭分解工程で得られるケテンとの反応によって製造し得る。所望なら、このケテンを用いて反応性アシル化剤、例えば無水酢酸又は酢酸イソプロピルを製造することができ、このアシル化剤を用いてビスフェノール-Aジ酢酸エステルと各種酢酸又はアセトンとを製造することができる。ケテンとビスフェノール-Aを反応させてビスフェノール-Aジ酢酸エステルを製造するのが好ましい。

前記実施例で使用したビスフェノール-Aジ酢酸エステルは約99.5%のジ酢酸エステルと0.5%のモノ酢酸エステルを含む混合物から精製した。即ち、この混合物を10セル%の無水酢酸とジ酢酸エステルの混合物を基準にして1000ppmの濃度とで処理した。真空蒸留後、精製ビスフェノール-Aジ酢酸エステル中に残存するヒドロキシ量は1ppm未満であった。真空蒸留の代わりに、処理後のジ酢酸エステルをヘキサンで再結晶することもできる。

である。

加論、当業者には、上述の条件に加えて成分の生成及び反応の他の条件が本発明の範囲内で使用し得ることが理解できるであろう。更に、既に多くの例を挙げた他の液媒がポリカーボネート樹脂を生成するビスフェノールジエステルと炭酸ジアルキルの反応に使用できる。特許請求の範囲に記載された本発明の範囲内の他のいかなる変改は本発明者等の予期するところであり、本明細書に開示され且つ特許請求の範囲に記載された本発明の技術思想の範囲内に入ると考えられる。

特許出願人

ゼネラル・エレクトリック・カンパニー

代理人 (7630) 三 田 浩 二

実施例 10

ビスフェノール-Aジ酢酸エステルの合成

ガンマアルミナに担持した9.4重量%のH₂PO₄ 19.0gを充填した3/8"×2'の石英カラムを600〜650°Cに保った。酢酸メチル(10.0g、0.135モル)を0.3ml/分の流量ペースによりカラム中に連続させケテンを生成した。カラム流出物(ケテンを含有していた)を-20°Cに維持した留トラップを通して同時に生成したメタノールを除去し、次いで酢酸メチル15g及びトリフルオロ酢酸0.1gに溶解したビスフェノール-A 15.0g(0.066モル)の溶液中に通した。得られた生成物を分析すると、ビスフェノール-Aジ酢酸エステル8.0g(35%)、ビスフェノール-Aモノ酢酸エステル18.2g(50%)及び未反応ビスフェノール-A 1.65g(1.1%)が存在していた。このようにして生成したビスフェノール-Aジ酢酸エステルは、酢酸と同様に炭酸ジメチルと反応させてポリカーボネート形成物を生成することが